Über die Einwirkung

von

Amidoacetal auf o- und p-Nitrobenzoylchlorid.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

am 10. Februar 1894

von

Walther Löb

aus Elberfeld.

OPPONENTEN:

Hr. Stud. med. L. Zuntz.
- Stud. iur. E. Rensburg.
- Dr. phil. L. Maschke.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0094

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

In der aromatischen Reihe kann man mit Leichtigkeit durch Reduktion nitrierter Aldehyde Amidoaldehyde erhalten; in der aliphatischen hingegen ist dieser Weg verschlossen, und die meisten andern Methoden, mittels deren man von halogensubstituierten Aldehyden zu den Amidoverbindungen gelangen könnte, versagen bei der grossen Empfindlichkeit der Aldehydgruppe. Ein geeigneter Körper zur Darstellung von Amidoaldehyden der Fettreihe schien das von Wohl[1]) und Wolff[2]) zuerst dargestellte Amidoacetal

$$NH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$$

zu sein, welches unter Einfluss von Mineralsäuren Alkohol abspaltet und der Lösung reducierende Eigenschaften erteilt.

Die Isolation des Amidoacetylaldehydes, der sich nach der Gleichung

$$NH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2 + H_2O =$$
$$= NH_2CH_2 . COH + 2C_2H_6O$$

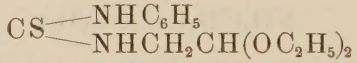
gebildet hatte, gelang E. Fischer[3]), der die schützende

[1]) Ber. XXI. 616.
[2]) Ber. XXI. 1481.
[3]) Ber. XXII. 92.

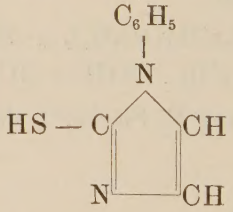
Eigenschaft der kalten, koncentrierten Salzsäure zur Spaltung des Amidoacetals benutzte. Verdampft man, nach 4—5stündigem Stehen einer Lösung der Base in starker Salzsäure, im Vakuum aus einem Bade, dessen Temperatur 40° nicht übersteigt, so bleibt der salzsaure Amidoacetaldehyd als farbloser Syrup zurück, der über Schwefelsäure zu einem zähen Gummi eintrocknet. Durch Oxydation mit Brom gewinnt man die Amidoessigsäure, durch Erwärmen mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin erhält man das Glyoxalphenylosazon.

Die reaktionsfähige Amidogruppe des Amidoacetals liess die Substanz zu weiteren Umwandlungen geeignet erscheinen.

So haben A. Wohl und W. Markwald[4]) durch Vermischen gleicher Teile Phenylsenföl und Amidoacetal den Acetalylphenylthioharnstoff

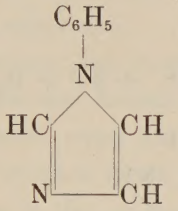


dargestellt, der durch Kochen mit Schwefelsäure unter Alkoholabspaltung in ein Imidazolderivat verwandelt wurde. Und zwar wurde der Körper nach der Hantz'schen Nomenclatur als ν-Phenylimidazolyl-μ-mercaptan

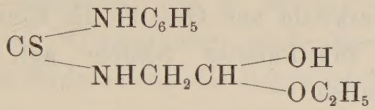


[4]) Ber. XXII. 568.

bezeichnet. Durch Austausch der Hydrosulfürgruppe gegen Wasserstoff erhält man die Grundsubstanz: das Phenylimidazol

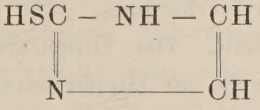


Auch ein Zwischenprodukt der Reaktion zwischen Amidoacetal und Phenylsenföl wurde von Markwald und Wohl gewonnen, ein Körper von der Zusammensetzung:



der unter Einfluss von Säuren durch Abspaltung von Wasser aus der Hydroxylgruppe mit einem der leicht beweglichen Wasserstoffatome des Molecüles in ringförmige Verbindungen übergeht.

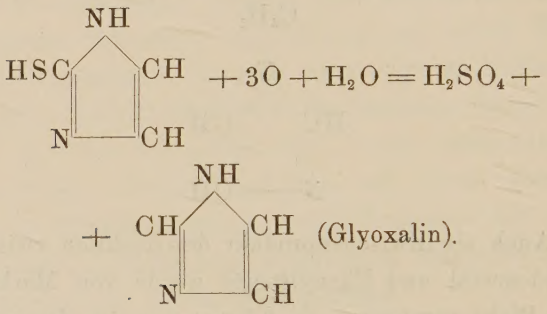
Ferner gelang es Markwald und Ellinger[5]) durch Erhitzen des rhodanwasserstoffsauren Amidoacetals auf 140° unter Alkoholabspaltung das μ-Imidazolylmercaptan



darzustellen, welches unter Einwirkung verdünnter

[5]) Ber. XXV. 2355.

Salpetersäure glatt in Glyoxalin überging, eine Synthese, durch welche die Glyoxalinformel klar gelegt wurde:



Schliesslich ist von Markwald und Ellinger[6]), sowie von Markwald und Gesell[7]) die Einwirkung verschiedener substituierter Senföle auf Amidoacetal studiert worden. —

Durch die Entdeckung des Amidoacetaldehydes war bei der Reaktionsfähigkeit der Amidogruppe eine allgemeine Methode gegeben, substituierte Amidoacetaldehyde zu gewinnen. So hat E. Fischer[8]) aus dem Benzoylacetalamin, welches nach der Baumann-Schotten'schen Methode durch Zusatz von Benzoylchlorid zu einer alkalischen Lösung von Amidoacetal leicht entsteht, den Aldehyd der Hippursäure, aus der Benzylverbindung den Benzylamidoacetaldehyd dargestellt. Der Hippuraldehyd lässt sich mittels Brom leicht zur Hippursäure oxydieren. Das

---

[6]) Ber. XXV. 2355.
[7]) Ber. XXV. 2355.
[8]) Ber. XXVI. 464.

Benzylamidoacetal wurde aus der durch Mischung von Acetalamin und Benzaldehyd entstandenen Benzalverbindung durch Reduktion mittels Natrium in alkoholischer Lösung erhalten.

Durch Methylierung des Acetalamins mit Jodmethyl hat E. Fischer das Acetaltrimethylammoniumjodid dargestellt, daraus unter Anwendung von Chlorsilber das Chlorid, welches durch koncentrierte Salzsäure in der Wärme in den entsprechenden Aldehyd

$$(CH_3)_3NCl \,.\, CH_2COH$$

verwandelt wird.

Zum Schluss ist noch die Bildungsweise des Isochinolins zu erwähnen, das E. Fischer[9]) durch die kondensierende Wirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das Hydrochlorat des Benzylamidoaldehydes gewonnen hat. —

Die folgende Arbeit schliesst sich an die Versuche von E. Fischer über die Einwirkung von Amidoacetal auf Benzoylchlorid an, welche zum Hippuraldehyd und zur Hippursäure führten. Der Gedanke, durch Anwendung substituierter Benzoylchloride zu substituierten Hippuraldehyden und Hippursäuren zu gelangen, lag demgemäss nahe.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. E. Fischer habe ich die Einwirkung von Amidoacetal auf o- und p-Nitrobenzoylchlorid untersucht.

Die Resultate der Arbeit sind kurz folgende:

Man gelangt mit Leichtigkeit zu den Nitrobenzoyl-

[9]) Ber. XXVI. 764.

amidoacetalen, welche durch starke Salzsäure in die entsprechenden Nitroaldehyde übergeführt werden. Aus ihnen konnte ich aber bei ihrer leichten Zersetzlichkeit in Nitrobenzoësäuren und Glycocoll durch Oxydation die entsprechenden Nitrohippursäuren nicht gewinnen, so dass zu ihrer Darstellung ein anderer Weg eingeschlagen werden musste. Als der beste erwies sich der, Nitrobenzoylchlorid auf Glycocoll in alkalischer Lösung nach der Methode von Schotten-Baumann einwirken zu lassen. So wurde die noch nicht bekannte o-Säure und die bisher nur von Jaffé[10]) nach Genuss von Nitrotoluol aus dem Harn gewonnene p-Nitrohippursäure dargestellt.

Ferner wurde das Verhalten des o- und p-Nitrobenzoylamidoacetals gegenüber Reduktionsmitteln untersucht, welche in der o-Reihe zu dem entsprechenden Amidokörper führte, der durch starke Salzsäure in das Anhydrid des o-Amidohippuraldehydes übergeht. In der p-Reihe konnten trotz Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure nur das p-Azoxy- und p-Azobenzoylamidoacetal in genügender Ausbeute erhalten werden, diejenigen Zwischenglieder in der Reduktion von Nitrokörpern zu Amidokörpern, welche in der Regel nur bei Anwendung alkalischer Reduktionsmittel entstehen. —

[10]) Ber. VII. 1673.

Experimenteller Teil.

o-Nitrobenzoylamidoacetal.

$NO_2 C_6 H_4 . CO . NH . CH_2 . CH (OC_2H_5)_2$.

Zur Darstellung des Säurechlorids[1]) vermischt man o-Nitrobenzoësäure mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid, destilliert das gebildete Phosphoroxychlorid im Vakuum ab, dessen letzte Spuren zweckmässig durch Auswaschen des krystallisierten Chlorides mit Ligroin entfernt werden.

Das o-Nitrobenzoylamidoacetal wurde nach der Methode von Schotten-Baumann gewonnen. Amidoacetal in geringem Ueberschuss wurde in der 10fachen Menge 5%iger Natronlauge gelöst, in die klare Lösung das reine, trockne Chlorid in kleinen Portionen eingetragen und nach jedesmaligem Zusatz so lange geschüttelt, bis das suspendierte Chlorid sich in ein zu Boden sinkendes, schweres, hellgelb gefärbtes Öl verwandelt hat. Bei der Reaktion tritt eine ziemlich bedeutende Wärmeentwicklung auf, sodass man zweckmässig unter Wasserkühlung arbeitet. Nach beendeter

[1]) Claisen und Tompson. Ber. XII. 1943.

Reaktion wird ausgeäthert, der Äther verjagt und das Öl, das in fast theoretischer Ausbeute erhalten wird, durch starke Abkühlung zur Krystallisation gebracht. Analysenrein erhält man die Substanz durch Lösen in Äther und Zusatz von Ligroin bis zur bleibenden Trübung. Stellt man die Lösung kurze Zeit in eine Kältemischung, so krystallisiert der Körper in langen, weissen Nadeln, die oft sternförmig gruppiert sind, aus. Derselbe schmilzt bei 70°—71° und ist das erwartete

o-Nitrobenzoylamidoacetal.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1) 0,2114 g Substanz gaben 0,4280 g CO_2 und 0,1374 g H_2O.
2) 0,1997 g Substanz gaben bei 19° und 762 mm Druck 17,4 ccm Stickstoff.

	Theorie.		Versuch.
C_{13}	= 156 =	55,32 %	55,21 %
H_{18}	= 18 =	6,38 %	6,49 %
O_5	= 80 =	28,37 %	
N_2	= 28 =	9,93 %	9,92 %
	282	100,00 %	

Ein Destillationsversuch im Vakuum bei 18 mm Druck zeigte, dass die Substanz nicht unzersetzt flüchtig ist. Sie schmolz bei einer Temperatur des Ölbades von 78°—86°, bei 172° trat unter Schwarzfärbung Gasentwicklung ein und erst über 350° be-

gann eine braune Flüssigkeit von Syrupconsistenz überzudestillieren, welche nicht weiter untersucht wurde.

Das o-Nitrobenzoylacetalamin ist in Wasser in Kälte und Wärme schwer, ebenso in kaltem Ligroin schwer löslich, leicht hingegen in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol. Ebenso löst sich die Substanz in erwärmter, verdünnter Salpetersäure, jedoch findet beim Kochen Spaltung und Oxydation statt. Es wird Alkohol abgespalten und beim Erkalten scheiden sich Krystalle von o-Nitrobenzoësäure aus, die durch ihren Schmelzpunkt 147° und ihren süssen Geschmack identificiert wurden.

In verdünnter kalter Salzsäure ist das o-Nitrobenzoylacetalamin schwer löslich, leicht hingegen in koncentrierter Salzsäure, die es bei längerem Stehen unter Alkoholabspaltung in den o-Nitrohippuraldehyd verwandelt.

o-Nitrohippuraldehyd.

$NO_2 . C_6 H_4 . CO . NH . CH_2 . COH.$

Fein gepulvertes o-Nitrobenzoylacetalamin wird in kleinen Portionen in die sechsfache Mengen starker, durch Kältemischung gekühlter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 eingetragen und die klare, schwech gelb gefärbte Lösung 6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Lösung hat dann stark reducierende Eigenschaften angenommen und enthält nun den Aldehyd, der durch Zusatz von Wasser als flockiger Niederschlag gefällt wird. Den

Rest erhält man durch Ausschütteln des Filtrates mit Chloroform, welches den Aldehyd leicht aufnimmt. Die so erhaltene Menge beträgt die Hälfte des Gewichtes des angewandten o-Nitrobenzoylamidoacetals d. h. ungefähr 70% der theoretischen Ausbeute. Zur Reinigung löst man den Aldehyd in Chloroform, kocht mit Tierkohle und fällt den Körper aus dem stark gekühlten Filtrat mit Äther. Man erhält den Aldehyd so als amorphen, nur ganz schwach gelb gefärbten Körper, der bei 90° weich zu werden beginnt und bei weiterem Erhitzen sich zersetzt, ohne einen festen Schmelzpunkt zu zeigen. Auch im Vakuum ist der Aldehyd nicht unzersetzt flüchtig. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform und Alkohol, leicht in heissem Wasser, schwer in Ligroin, Äther und kaltem Wasser löslich.

Er reduciert in der Wärme die Fehling'sche Lösung.

Die alkalischen Eigenschaften des Hippuraldehydes sind durch die in Ortho-Stellung befindliche Nitrogruppe aufgehoben. So bildet er keine Salze mit Mineralsäuren; aus der koncentrierten salzsauren Lösung wird er durch Wasser als freier Aldehyd gefällt.

Zur Analyse wurde der mit Chloroform und Äther gereinigte Körper im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

1) 0,1218 g Substanz gaben 0,2312 g CO_2 und 0,0434 g H_2O.
2) 0,1444 g Substanz gaben bei 19,5° und 461 mm Druck 16,8 ccm Stickstoff.

	Theorie.		Versuch.
C_9	= 108	= 51,92%	51,77%
H_8	= 8	= 3,84%	3,96%
N_2	= 28	= 13,46%	13,42%
O_4	= 64	= 30,78%	
	208	100,00%	

Die Schwerlöslichkeit des Aldehydes im Wasser nahm die Möglichkeit, ihn mit Brom in wässriger Lösung zu oxydieren analog der Methode, nach welcher E. Fischer aus dem Hippuraldehyd die Säure gewonnen hatte. Suspendierte man den Aldehyd in Wasser und fügte Brom hinzu, so bildeten sich harzige Produkte, aus denen eine Säure nicht zu isolieren war.

Der Aldehyd wurde deshalb in Chloroform gelöst, und die berechnete Menge Brom zugesetzt. Lässt man einige Stunden stehen, so erfolgt unter Bromwasserstoffentwicklung Entfärbung der Lösung. Dieselbe enthält einen nach Verdunsten des Chloroforms als Öl zurückbleibenden, bromhaltigen Körper, der sich in kaltem Wasser nicht veränderte, beim Kochen aber nach längerer Zeit in Lösung ging. Der nach dem Erkalten aus der eingeengten Lösung krystallisierende Körper bestand aus o-Nitrobenzoësäure. Es war also eine weitergehende Spaltung eingetreten.

Ebenso erfolglos verlief der Versuch in kalter eisessigsaurer Lösung mittels Brom zu oxydieren. Beim Verdünnen der innerhalb 24 Stunden unter Bromwasserstoffentwicklung fast entfärbten Lösung scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der aus

heissem Wasser in Nädelchen auskrystallisiert, die bei 195° glatt schmelzen. Aber auch sie waren nicht die gewünschte Nitrohippursäure; der Körper zeigte keine Spur von Säurecharakter und scheint unter Mitwirkung der Essigsäure entstanden zu sein. Von einer genauen Untersuchung der Zusammensetzung dieses Körpers wurde abgesehen.

Ein Oxydationsversuch direkt in der stark gekühlten koncentrierten salzsauren Lösung führte zu vollkommener Spaltung, zur o-Nitrobenzoësäure und Amidoessigsäure. Erstere wurde durch den Schmelzpunkt 147°, letztere durch die charakteristische Kupferverbindung nachgewiesen. Nachdem noch weitere Oxydationsversuche, deren Besprechung bei den Versuchen in der p-Reihe folgen wird, gezeigt hatten, dass durch die Unlöslichkeit und leichte Spaltbarkeit des Aldehydes seine Oxydation nicht zu der entsprechenden o-Nitrohippursäure führte, wurde letztere auf anderm Wege, aus dem o-Nitrobenzoylchlorid und der Amidoessigsäure bereitet.

o-Nitrohippursäure.

$NO_2 . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . COOH .$

Nach verschiedenen Versuchen ergab sich folgende Methode als die geeignetste. Etwa das Doppelte der berechneten Menge Glycocoll wird in wässriger, schwach alkalischer Lösung mit o-Nitrobenzoylchlorid in kleinen Mengen versetzt. Nach jedesmaligem Zusatz wird die klare Flüssigkeit mit einigen Tropfen Alkali schwach alkalisch gehalten. Bei langsamem

Arbeiten tritt keine nennenswerte Erwärmung ein, so dass Abkühlung überflüssig ist.

Nach beendigter Reaktion wird mit verdünnter Salzsäure unter Kühlung angesäuert und die noch klare Lösung ausgeäthert. In dem Äther befinden sich Spuren von o-Nitrobenzoësäure.

Gleichzeitig wird durch ihn die Krystallisation der in Äther unlöslichen o-Nitrohippursäure aus der wässrigen Lösung hervorgerufen, eine Erscheinung, die bei der in Wasser leicht löslichen Ferrocyanwasserstoffsäure[2]) auch beobachtet worden ist.

Die auskrystallisierte o-Nitrohippursäure wird schnell abfiltriert; das Filtrat enthält nur wenig Säure. Aus heissem Wasser krystallisiert die Säure in weissen, langen schmalen Blättern, die bei 187° bis 188,5° zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmelzen. Bei weiterem Erhitzen färbt sich die Substanz schwarz, es treten Kohlensäure und nach Nitrobenzol riechende Dämpfe auf unter vollkommener Zersetzung.

Die Säure ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem etwas schwerer löslich, leicht in kaltem und heissem Alkohol, sehr schwer in Äther. In Alkali löst sie sich leicht auf, wird aber nur aus konzentrierter Lösung durch Säuren gefällt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte obige Formel.

1) 0,1794 g gaben 0,3166 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.

---

[2]) Posselt. Lieb. An. XLII. S. 163.

2) 0,1427 g gaben bei 758 mm Druck und 17° 14,9 ccm Stickstoff.

	Theorie.		Versuch.
C_9	= 108	= 48,21 %	48,13 %
H_8	= 8	= 3,57 %	3,54 %
O_5	= 80	= 35,71 %	
N_2	= 28	= 12,5 %	12,2 %
	224	99,99 %	

Erwärmt man die freie Säure längere Zeit mit Mineralsäuren, so wird sie in o-Nitrobenzoësäure und Glycocoll zersetzt. Durch Ausäthern der klaren Lösung gewinnt man die o-Nitrobenzoësäure (Sm. 147°), während das Glycocoll nach Entfernung der Säure durch Eindampfen erhalten und durch seinen Schmelzpunkt (Sm. ca. 233°) identificiert wurde.

Salze der o-Nitrohippursäure.

Dieselben wurden aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes dargestellt.

Durch Zusatz von Silbernitrat entsteht ein weisser undeutlich krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser mässig, in heissem Wasser leicht löslich ist.

Setzt man in der Hitze Bleinitrat zu, so scheidet sich beim Erkalten der krystallisierten Lösung das Bleisalz als krystallinischer Niederschlag aus.

Eisenchlorid ruft einen flockigen gelben Niederschlag hervor; besser krystallisiert das in heissem Wasser sehr leicht lösliche Bariumsalz, welches beim Verdunsten der Lösung in feinen Nadeln anschiesst.

o-Amidobenzoylamidoacetal.

$NH_2 . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . CH(OC_2H_5)_2$.

Löst man das o-Nitrobenzoylamidoacetal in Eisessig und reduciert mittels Zinkstaub unter Kühlung, so tritt eine complexe Reaktion ein. Nach dem Verdünnen mit Wasser blieb ein hellgelber Niederschlag ungelöst, der sich als zinkhaltig erwies, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war und selbst von heisser Natronlauge nicht verändert wurde. Ob die Essigsäure an der Reaktion teilgenommen hatte, wurde nicht weiter untersucht, da eine Modification der Methode leicht und sicher zu dem gesuchten Körper führte. o-Nitrobenzoylamidoacetal wird in der 10fachen Menge Alkohol gelöst; zu der Lösung wenig Zinkstaub zugesetzt und Eisessig tropfenweise hinzugefügt.

Das Gemisch erwärmt sich ziemlich stark, so dass die Reaktion zweckmässig durch Eintauchen in kaltes Wasser gelindert wird. Wenn nach dem Abkühlen auf Zusatz von Essigsäure keine Erwärmung mehr stattfindet, ist die Reaktion beendet. Vom überschüssigen Zinkstaub und dem ausgeschiedenen essigsauren Zink wird abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und die schwach bläulich fluorescierende Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Kalilauge mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben bleibt die Base als schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das bei längerem Reiben mit dem Glasstab oder durch starke Abkühlung krystallinisch erstarrt. Die Base ist leicht

löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin und heissem sowie kaltem Wasser. In Säuren ist sie leicht löslich und wird durch Alkali als Öl gefällt. Zur Reindarstellung wurde die Base in Ligroin, dem einige Tropfen Äther zugesetzt waren, in der Wärme gelöst und die schwach gelbe Lösung mittels Tierkohle entfärbt. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich die Base in weissen, feinen Nädelchen, die oft drusenförmig vereint sind, ab, welche glatt bei 80° bis 81° schmelzen. Die Analysen der im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz, bestätigten die Formel.

1) 0,1407 g Substanz gaben bei 761,5 mm Druck und 21° 13,78 ccm Stickstoff,

2) 0,1998 g Substanz gaben 0,4535 g CO_2 und 0,1465 g H_2O.

	Theorie.		Versuch.
C_{13}	= 156 =	61,90 %	61,91 %
H_{20}	= 20 =	7,94 %	8,15 %
O_3	= 48 =	19,05 %	
N_2	= 28 =	11,11 %	10,86 %
	252	100,00 %	

Löst man die Base in Salzsäure und fügt sofort Platinchlorid hinzu, so erhält man ein in kleinen Blättchen krystallisierendes Platindoppelsalz, welches wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysiert werden konnte. Es zersetzt sich sowohl beim Erwärmen, als auch beim Aufbewahren im Exsiccator unter Schwarzfärbung.

Löst man das o-Amidobenzoylamidoacetal in koncentrierter, kalter Salzsäure, so ist nach einiger Zeit der Acetalrest unter Abspaltung zweier Molecüle Alkohol zerstört. Aber es resultiert nicht der o-Amidohippuraldehyd, sondern sein Anhydrid, welches man sich durch Wasserabspaltung unter Ringbildung entstanden, denken muss.

Anhydrid des o-Amidohippuraldehydes.

$[NH_2 . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . COH—H_2O .]_x$

Erwärmt man die salzsaure Lösung des o-Amidobenzoylamidoacetals, so tritt plötzlich eine heftige Reaktion ein, die Lösung trübt sich und füllt sich bald mit einem schwach gelb gefärbten flockigen Niederschlag. Der so erhaltene Körper ist sehr unrein, so dass dieser Weg der Darstellung verlassen wurde. Nach zahlreichen Versuchen wurden die folgenden Methoden zur Bereitung der Substanz als die geeignetsten erkannt.

In bei — 12° bis —15° gekühlte rauchende Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 wird das fein zerriebene analysenreine o-Amidobenzoylamidoacetal in kleinen Mengen eingetragen und in der Kälte (—5°) 5—6 Stunden stehen gelassen.

Man fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser, durch das es als fast weisser, flockiger Niederschlag ausgeschieden wird, den man nach dem Auswaschen und Trocknen als analysenrein betrachten kann.

Noch besser gelingt die Reindarstellung, wenn man sofort nach dem Lösen in koncentrierter Salz-

säure diese bis zum Verschwinden der gelben Farbe, die beim Lösungsprocess auftritt, mit Wasser verdünnt und langsam zum Kochen erhitzt.

Die Lösung füllt sich bald mit einem weissen, flockigen Niederschlag. Man filtriert denselben ab, erhitzt wiederum zum Kochen und lässt die Flüssigkeit circa 10 Min. sieden. Nach dem Erkalten übersättigt man mit Ammoniak, wodurch etwa noch in Lösung gehaltenes Kondensationsprodukt ausgefällt wird, vereinigt den entstandenen Niederschlag mit dem zuerst abfiltrierten und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther gründlich aus.

Der auf diesen Wegen gewonnene reine Körper ist fast weiss, aber amorph. Er ist unlöslich in Alkalien und kalten verdünnten Säuren, ebenso unlöslich in Wasser, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Amylalkohol, Glycerin, Nitrobenzol u. a. Er löst sich hingegen in kalter, rauchender Salzsäure und kaltem, sowie heissem Anilin. Versuche, ihn aus Anilin oder Salzsäure umzukrystallisieren, gelangen aber nicht. Ausgezeichnet ist er ferner durch äusserst grosse Beständigkeit. Er kann mit Säuren und Alkalien gekocht werden, ohne sich zu verändern; selbst koncentrierte Schwefelsäure greift ihn nur in der Hitze an. Durch koncentrierte Salpetersäure tritt beim anhaltenden Erwärmen Oxydation und Zerstörung der Substanz ein. In heisser Salzsäure von nicht zu starker Koncentration ist er etwas löslich, scheidet sich jedoch beim Abkühlen amorph wieder aus.

Die Analysen bestätigten die Vermutung, dass ein Kondensationsprodukt des Amidohippuraldehydes vorlag, die Reaktion also nach der Gleichung

$$(NH_2 . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . COH)_x - - (H_2O)_x = (C_9H_8N_2O)_x$$

verlaufen war.

Die Resultate der Analysen des bei 100° getrockneten Körpers sind folgende:

1. 0,1381 g Substanz gaben bei 759 mm Druck und 20° 20,3 ccm Stickstoff.

2. 0,1848 g Substanz gaben bei 760 mm Druck und 26° 29,0 ccm Stickstoff.

3. 0,1818 g Substanz gaben 0,4463 g CO_2 und 0,0876 g H_2O.

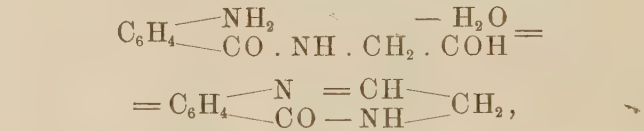
4. 0,2013 g Substanz gaben 0,4947 g CO_2 und 0,0924 g H_2O.

	Theorie.		Versuch.	
C_9 =	108 =	67,5 %	66,95 %	67,02 %
H_8 =	8 =	5,0 %	5,3 %	5,10 %
N_2 =	28 =	17,5 %	17,3 %	17,4 %
O =	16 =	10,0 %		
	160	100,0		

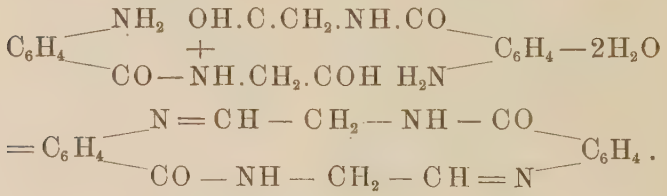
Dass der Körper wirklich als Anhydrid des o-Amidohippuraldehydes zu betrachten ist, erhellt aus folgender Beobachtung. Gleich nach dem Auflösen von o-Amidobenzoylamidoacetal in kalter, rauchender Salzsäure, hat die Lösung für einige Minuten die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reducieren, wodurch die Anwesenheit eines Aldehydes erwiesen ist.

Jedoch schon nach 20 Minuten ist diese Eigenschaft verschwunden, so dass keine Möglichkeit sich bot, den Aldehyd zu isolieren.

Die Wasserabspaltung in dem intermediär gebildeten o-Amidohippuraldehyd kann nun entweder in der Weise vor sich gegangen sein, dass die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe mit dem Sauerstoffatom der Aldehydgruppe als Wasser ausgetreten sind gemäss der Gleichung:



oder die Reaktion hat sich so vollzogen, dass mehrere Molecüle sich mit einander kondensiert haben. Für den Zusammentritt z. B. zweier Molecüle nimmt die Gleichung folgende Form an:



Der erste Körper würde einen 7 Ring vorstellen, der letztere einen solchen von 14 Gliedern.

Für die Annahme, dass zwei oder mehrere Molecüle des Aldehydes sich unter Wasseraustritt vereinigt haben, spricht das ganze Verhalten der Substanz, ihre Schwerlöslichkeit und die Eigenschaft, erst über 300°, ohne vorher zu schmelzen, sich unter

starker Verkohlung zu zersetzen. Eine Molecular-gewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode unter Benutzung von Phenol als Lösungsmittel gab keine brauchbaren Resultate, so dass die Frage, ob dem Körper die Formel $C_9H_8N_2O$ oder ein Multiplum derselben zukomme, endgültig nicht entschieden ist.

---

p-Nitrobenzoylamidoacetal.

$NO_2 . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . CH(OC_2H_3)_2$.

Die Darstellung geschieht nach derselben Methode, welche in der Ortho-Reihe angewandt wurde. Erforderniss einer guten Ausbeute, die im günstigsten Falle 80 % der Theorie betrug, ist die Anwendung von reinem Säurechlorid.

Zur Bereitung desselben[3]) lässt man nach beendeter Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und p-Nitrobenzoësäure das Chlorid in einer starken Kältemischung aus dem gebildeten Phosphoroxychlorid auskrystallisieren, schüttelt die Krystalle ordentlich mit Ligroin aus und wäscht mit letzterem auf dem Filter aus. Man erhält die Substanz so als schneeweisse, geruchlose Krystallmassee.

Das p-Nitrobenzoylamidoacetal scheidet sich beim Arbeiten in der Kälte gleich als fester, amorpher Körper aus, der mit Äther aufgenommen und mit Ligroin gefällt wird. Man erhält die Substanz so

---

[3]) Claisen und Thompson. Ber. XII. 1943.

in schönen, durchsichtigen, sechsseitigen Blättchen, die bei 82°—82,5° schmelzen.

Zur Analyse wurde der Körper über Schwefelsäure im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

1. 0,1217 g Substanz gaben bei 759 mm Druck und 25° 10,7 ccm Stickstoff.

2. 0,2022 g Substanz gaben 0,4098 g CO_2 und 0,1190 g H_2O.

	Theorie.		Versuch.
C_{13} =	156 =	55,32 %	55,24 %
H_{18} =	18 =	6,38 %	6,51 %
O_5 =	80 =	28,37 %	
N_2 =	28 =	9,93 %	10,1 %
	282	100,00	

Die Substanz zeigt Lösungsmitteln gegenüber die gleichen Verhältnisse, wie die o-Verbindung. Sie besitzt basische Eigenschaften, löst sich in Säuren auf und wird durch Alkali wieder ölig gefällt. Beim Erhitzen mit Salpetersäure tritt Spaltung ein und es scheidet sich p-Nitrobenzoësäure (Sm. 241°) aus. Rauchende Salzsäure verwandelt das Acetal bei Zimmertemperatur unter Alkoholabspaltung in den

p-Nitrohippuraldehyd.

$NO_2 . C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . COH$.

Zu seiner Herstellung trägt man reines, fein zerriebenes p-Nitrobenzoylamidoacetal in die sechsfache Menge stark gekühlter Salzsäure vom spec. Gewicht

1,19 in kleinen Portionen ein und lässt, genau wie es in der Ortho-Reihe geschah, die klare Lösung 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Während aber die in der Ortho-Stellung befindliche Nitrogruppe dem Molecül einen sauren Charakter verlieh, so dass aus der salzsauren Lösung der freie Aldehyd durch Wasser fällbar war, ist der Einfluss der in Para-Stellung befindlichen Nitrogruppe ein geringerer. Auf Zusatz von Wasser zu der klaren, salzsauren Lösung, die nach beendeter Reaktion Reduktionsvermögen zeigt, bleibt die Flüssigkeit klar und beginnt sich erst nach einigen Stunden zu trüben.

Dieses Verhalten legte den Versuch nahe, den salzsauren Aldehyd in gleicher Weise darzustellen, wie E. Fischer das Hydrochlorat des Hippuraldehydes selbst dargestellt hatte. Es wurde deshalb die salzsaure Lösung, ohne mit Wasser verdünnt zu sein, im Vakuum (16 mm) bei 40° abgedampft, bis die Flüssigkeit durch Ausscheiden von Krystallen sich zu trüben begann. Sie wurde dann in einem evakuierten Exsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure so lange stehen gelassen, bis die Krystallausscheidung reichlicher geworden, während die Mutterlauge sich allmählich dunkel färbte. Von dieser wurde abgegossen und die Krystalle auf einer porösen Thonplatte getrocknet. Die Krystalle, welche, wie sich unter dem Mikroskop zeigte, keine einheitliche Substanz vorstellten, waren in der That ein Gemisch von p-Nitrobenzoësäure und dem Hydrochlorate des p-Nitrohippuraldehydes. Die Gegenwart des Aldehydes

verriet sich in dem Reduktionsvermögen der Krystalle gegenüber Fehling'scher Lösung.

Brachte man die Substanz in Natronlauge, so ging ein Teil in Lösung, während das ungelöste schnell verharzte. Aus der Lauge wurde durch Säuren die p-Nitrobenzoësäure gefällt. Die leichte Zersetzlichkeit des Aldehydes erschwerte das Gewinnen seines Hydrochlorates sehr. Man darf nur in kleinen Mengen arbeiten und muss, nachdem $^1/_3$ der Salzsäure im Vakuum verdampft ist, sich mit den in der ersten Stunde während des Stehenlassens der noch klaren Lösung im Exsiccator sich ausscheidenden Kryställchen begnügen. Dieselben bestehen zum grössten Teil aus dem Hydrochlorate des Aldehydes. Sie stellen undeutliche Blättchen dar von grauer Färbung, welche letztere wahrscheinlich von Verunreinigungen herrührt.

In Alkohol ist das Hydrochlorat leicht löslich, während in Wasser eine Dissociation in freien Aldehyd, der unlöslich ist, und Salzsäure stattfindet; in rauchender Salzsäure löst sich das Hydrochlorat leicht auf; Zusatz von Wasser bewirkt, wie schon oben gesagt, erst nach einiger Zeit eine Trübung, die sich nach 24 Stunden zu einem gelben, flockigen Niederschlag vermehrt. Derselbe besteht aus freiem Aldehyd.

Die leichte Dissociierbarkeit des salzsauren Aldehydes wurde benutzt, um auf einfacherem Wege zu dem gesuchten Körper zu gelangen. Man verdünnt die salzsaure Lösung nach 5-stündigem Stehen mit

der fünffachen Menge Wassers und überlässt die Flüssigkeit 24 Stunden sich selbst. Sodann wird sie mit Chloroform im Schütteltrichter wiederholt ausgeschüttelt. Dadurch geht der freie Aldehyd fast vollständig in die Chloroformlösung und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Chloroforms als hellgelbe Masse von Gummikonsistenz. Zur Reinigung verfährt man wie in der Ortho-Reihe: man löst den Aldehyd in Chloroform, entfärbt mit Tierkohle, und fällt den Aldehyd in der Kälte mit Äther. Man erhält ihn so als fast weissen, amorphen Körper. Krystallisiert in zu Drusen vereinigten harten Blättchen gewinnt man ihn durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. Er scheidet sich so als Öl aus, welches jedoch nach zweitägigem Stehen zu Krystallen erstarrt.

Der mit Chloroform und Äther gereinigte Aldehyd wurde zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

1) 0,1730 g Substanz gaben bei 19° und 759 mm Druck 20,13 ccm Stickstoff.

2) 0,2117 g Substanz gaben 0,4041 g CO_2 und 0,0804 g H_2O.

	Theorie.		Versuch.
C_9 =	108 =	51,92 %	52,06 %
H_8 =	8 =	3,84 %	4,21 %
N_2 =	28 =	13,46 %	13,41 %
O_4 =	64 =	30,78 %	
	208	100,00 %	

Der Aldehyd wird unter Wasser beim Erhitzen weich, ebenso im Luftbade bei 100°. Beim weiteren

Erhitzen zersetzt er sich unter Aufschäumen, ohne einen festen Schmelzpunkt zu zeigen. Er löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwerer in heissem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, Ligroin und Äther. Beim Erwärmen mit Säuren und längerem Stehenlassen in rauchender Salzsäure trat unter Abspaltung von Nitrobenzoësäure Spaltung ein. Deswegen schien ein direkter Oxydationsversuch nach den Erfahrungen in der Ortho-Reihe wenig aussichtsvoll. Es gelang in der That nicht, die p-Nitrohippursäure auf diesem directen Wege zu erhalten. Versucht wurde ausser den in der Ortho-Reihe angewandten Methoden die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in schwach saurer Lösung.

Der Aldehyd wurde in einer 4 %igen Wasserstoffsuperoxyd Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis fast alles in Lösung gegangen war. Nach dem Abfiltrieren krystallisierte beim Erkalten der Flüssigkeit p-Nitrobenzoësäure aus.

Oxydation der Aldehydes und auch des p-Nitrobenzoylamidoacetals mit ganz verdünnter Salpetersäure im Wasserbade bei 60° führte ebenfalls zur p-Nitrobenzoësäure.

Ein Versuch, mit unterchloriger Säure in alkalischer Lösung zu oxydieren, zeigte, dass auch hier Spaltung eingetreten war; aus der Lösung wurde durch Salzsäure die p-Nitrobenzoësäure gewonnen.

Bei Anwendung stärkerer Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, Chromsäure etc. trat auch Spaltung des Molecüles ein.

Da es aber wünschenswert war, die p-Nitrohippursäure, über die nur wenige Angaben vorliegen, kennen zu lernen, so wurde sie aus dem p-Nitrobenzoylchlorid und dem Glycocoll dargestellt.

p-Nitrohippursäure.

$NO_2 \cdot C_6H_4 . CO . NH . CH_2 . COOH.$

Über die p-Nitrohippursäure bietet die Litteratur nur eine Angabe, die von Jaffé[4]) stammt. Derselbe fand die Säure im Harn nach Genuss von p-Nitrotoluol und beschreibt sie als eine in orangeroten grossen Prismen krystallisierende Substanz, die er aus dem Harn in Gestalt einer ziemlich schwer löslichen, charakteristischen Harnstoffverbindung gewonnen hatte.

Die rote Färbung der Säure ist ihr aber nicht, wie Jaffé annimmt, eigentümlich, sondern rührt von einem fest anhaftenden Farbstoffe des Harns her.

Die sonstigen Angaben über Eigenschaften, Salze und Verhalten der Säure kann ich bestätigen.

Zur Darstellung trägt man p-Nitrobenzoylchlorid in kleinen Mengen in eine schwach alkalische Lösung von Glycocoll ein, so, wie es bei der Darstellung der Ortho-Säure beschrieben ist. Nach beendeter Reaktion wird die klare Lösung unter Kühlung angesäuert. Es fällt bei vorsichtigem Arbeiten sofort reine p-Nitrohippursäure aus, der nur Spuren von p-Nitrobenzoësäure beigemengt sind. Zur vollständigen Reinigung

[4]) Ber. VII. 1673.

löst man die abfiltrierte Säure in möglichst wenig heissem Wasser und setzt eine ziemlich concentrierte Lösung von Harnstoff zu. Fast augenblicklich erstarrt die Flüssigkeit, ganz wie Jaffé es beschreibt, zu einem Brei glänzender Blättchen von p-nitrohippursaurem Harnstoff. Derselbe schmilzt bei 178°—179° (Jaffe giebt 179°—180° an) unter Gasentwicklung zu einer bräunlichen Flüssigkeit. Durch Zusatz von Alkali geht er in nitrohippursaures Salz über und löst sich auf. Salzsäure fällt die p-Nitrohippursäure in schönen weissen Prismen, die sofort analysenrein sind. Um die Säure in grossen Krystallen zu gewinnen, löst man sie in ziemlich viel heissem Wasser und lässt erkalten.

Dieselbe schmilzt bei 129°, wie auch Jaffé angiebt, und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen unter Entwicklung von Kohlensäure und von nach Nitrobenzol riechenden Dämpfen.

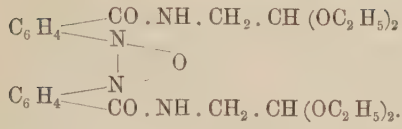
Zur eingehenderen Identificierung wurde das Barium- und Silbersalz, welche beide von Jaffé beschrieben sind, dargestellt.

Das erstere krystallisiert in langen, weissen Nadeln, letzteres fällt aus heissem Wasser in schönen, farblosen Nadeln aus, die bei 100° getrocknet, bei einer Silberbestimmung folgenden Wert ergaben:

0,1743 g Substanz gaben 0,0569 g Ag.

Theorie für $NO_2.C_6H_4.CO.NH.CH_2COOH = 32{,}63\%$
gefunden 32,64%.

p - Azoxybanzoylamidoacetal.



Die Unterschiede in den Eigenschaften der Körper der Ortho-Reihe von denen der Para-Reihe, wie das verschiedene Verhalten der beiden Nitrohippuraldehyde z. B. Salzsäure gegenüber, sind am schärfsten ausgeprägt in der ungleichen Wirkung von Reductionsmitteln auf o- und p - Nitrobenzoylamidoacetal.

In der Ortho-Reihe erhält man unter den oben angegebenen Bedingungen durch Reduktion in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig leicht den entsprechenden Amidokörper. Anders ist das Resultat in der Para-Reihe.

Löst man den p - Nitrokörper in der 10fachen Menge Alkohol und fügt Zinkstaub und Eisessig zu, so erwärmt sich das Gemisch ziemlich stark, so dass es zweckmässig durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser gekühlt wird.

Nach beendeter Reaktion wird mit Wasser verdünnt, Kalilauge zugefügt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt das Reaktionsprodukt als orangerotes Öl, das bei längerem Stehen erstarrt. Es erwies sich als in Äther unlöslich, war bei dem Ausäthern also nur durch den Alkohol in Lösung gehalten worden, in dem der Körper leicht löslich ist. Dass sich die erwartete Base nicht gebildet hatte, ging aus der Unlöslichkeit der Substanz

in Säuren hervor, mit denen sie auch bei wässriger Koncentration erwärmt werden konnte, ohne angegriffen zu werden. Der Gedanke lag nahe, dass sich bei unvollkommener Reduktion ein Zwischenglied wie der Azoxy- oder Azokörper gebildet hatte. Die nähere Untersuchung und die Analysen führten zu dem Ergebnis, dass der Azoxykörper vorlag.

Das p-Azoxybenzoylamidoacetal lässt sich aus verdünntem Alkohol in schönen, hellrot gefärbten Blättern krystallisiert gewinnen, die in völlig reinem Zustand bei 181,5°—182,5° schmelzen. Er ist in Äther, Ligroin und Wasser äusserst schwer löslich, in Alkohol, besonders in heissem, leicht. Aus 5 g p-Nitrobenzoylamidoacetal wurden 3 g des Azoxykörpers erhalten; das entspricht c. 70% der theoretischen Ausbeute.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

1) 0,1156 g Substanz gaben bei 761 mm Druck und 19° 11,00 ccm Stickstoff.
2) 0,1664 g Substanz gaben 0,3671 g CO_2 und 0,1034 g H_2O.

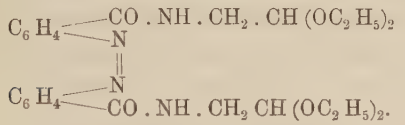
	Theorie.	Versuch.
C_{26}	= 312 = 60,4%	60,16%
H_{36}	= 36 = 6,9%	6,9%
N_4	= 56 = 10,8%	10,9%
O_7	= 112 = 21,9%	
	516 100,00%	

In rauchender Salzsäure löst sich das Azoxybenzoylamidoacetal leicht auf und verliert seine Acetal-

gruppen. Gleichzeitig nimmt die Lösung reducierende Eigenschaften an. Doch wurde diese Reaktion bei diesem und dem folgenden Körper nicht weiter untersucht.

Durch Reduktionsmittel geht der Azoxykörper in den Azokörper über, zu dem auch stärkere direkte Reduktion des p-Nitrobenzoylamidoacetals führte.

p-Azobenzoylamidoacetal.



In der fünffachen Menge Alkohol wurde der Nitrokörper gelöst, Zinkstaub sowie Eisessig zugesetzt und das Gemisch eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbt sich erst gelb, dann rot und enthält in der Lösung einen nach starker Koncentration in centimeterlangen, schmalen, carminroten Blättern auskrystallisierenden Körper, der nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 202,5° zeigte.

Ausserdem waren bei der Reduktion Spuren einer Base aufgetreten, aber in so geringer Menge, dass eine Untersuchung derselben nicht möglich war.

Um sie nachzuweisen, wurde nach beendeter Reduktion die Flüssigkeit mit Kalilauge übersättigt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers und Alkohols hinterblieb ein rot gefärbtes Öl, das mit kalter verdünnter Salzsäure digeriert wurde. Setzte man zu dem Filtrat Platinchlorid, so schieden sich

wenige Krystalle eines Platinsalzes ab, das unabhängig von der angewandten Menge des Nitrokörpers immer in sehr geringer Ausbeute erhalten wurde. Möglicherweise hatten sich Spuren von p-Amidobenzoylamidoacetal gebildet.

Der rote, in Salzsäure unlösliche Körper, welcher schon seinem Äussern nach durch die Farbe die Vermutung nahe legte, dass der Azokörper vorliege, erwies sich auch als solcher durch die Analyse und sein chemisches Verhalten. Er ist in Säuren und Alkalien, Wasser und Äther nicht löslich, leicht aber in Alkohol, aus dem er durch Wasser krystallinisch gefällt wird. Er reduciert Fehling'sche Lösung nicht, wodurch die Gegenwart eines Hydrazokörpers ausgeschlossen ist. In rauchender Salzsäure löst sich das p-Azobenzoylamidoacetal leicht, wobei wahrscheinlich, wie schon angedeutet, die Acetalgruppen in Aldehydgruppen übergehen.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknete Substanz verwendet.

1) 0,2279 g Substanz gaben bei 761 mm Druck und 19° 22 ccm Stickstoff.
2) 0,2011 g Substanz gaben 0,4587 g CO_2 und 0,1353 g H_2O.

	Theorie.	Versuch.
C_{26}	= 312 = 62,4%	62,21%
H_{36}	= 36 = 7,2%	7,47%
O_6	= 96 = 19,2%	
N_4	= 56 = 11,2%	11,41%
	500 100,00%	

Dem Körper kommt also die oben angegebene Formel zu. —

Reduktionsversuche des p-Azobenzoylamidoacetals in koncentrierterer alkoholischer und wässriger Essigsäure mit Zinkstaub, ergaben unverändertes Ausgangsmaterial. Bei Anwendung von Eisessig und Zinkstaub, sowie von Zinn und Salzsäure trat sowohl beim Azokörper als auch beim p-Nitrobenzoylamidoacetal ausser der Reduction Spaltung ein. Es gelang mir nicht das p-Amydobenzoylamidoacetal in zur Untersuchung genügender Menge darzustellen.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. chemischen Institut der Universität Berlin im Laufe des Sommersemesters 1893 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Fischer, für das unermüdliche Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge, durch welche er meine Arbeit gefördert, zu danken.

Gleichzeitig spreche ich dem Assistenten, Herrn Dr. Pulvermacher, meinen herzlichsten Dank aus für das freundschaftliche Interesse, mit dem er während meines ganzen Studiums mir fördernd zur Seite stand.

Thesen.

I.

Die Schwerkraft beruht nicht auf Fernwirkung.

II.

Jede Naturlehre muss auf das Prinzip von der Erhaltung der Energie gegründet sein.

III.

Die physiologische Wirkung chemischer Substanzen ist von ihrer Constitution abhängig.

Vita.

Natus sum, Walther Löb, Elberfeldensis, die X mensis Maii a. h. s. LXXII patre Sigismundo, matre Theresia e gente Löwengard, quos adhuc vivos esse magnopere laetor. Fidem profiteor mosaicam.

In gymnasio Elberfeldensi cum inferiores classes frequentavissem, domicilio mutato, in quintam inferiorem gymnasii Berolinensis, quod Frederico-Werderanum vocatur, receptus sum ibique autumno anni MDCCCLXXXX testimonium maturitatis impetravi.

Per septem semestria in polytechnico Charlottenburgensi et in universitate Berolinensi studiis me dedidi cum aliis tum chemicis, physicis, mathematicis, philosophicis. Docuerunt me viri illustrissimi:

Dilthey, Fischer, Gabriel, Hertwig, Klein, Knoblauch, Kossel, Kronecker (†), Landolt, Markwald, Neesen, Planck, Weinstein, Wesendonck, Dörgens, Hauck, Kossack, Lampe, Rüdorff, Paalzow, Grunmach.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis et physicis virorum praeclarissimorum:

Fischer, Landolt, de Hofmann (†), Paalzow, Tiemann interfui.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratiam semper habebo quam maximam.